Die
wasserhaltigen Aluminiumsilikate.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

der

hohen philosophischen Facultät

der

Kgl. bayer. Ludwig-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt von

Shinzo Kasai

aus Yamaguchi, Japan.

München

Druck von Val. Höfling, Kapellenstrasse Nr. 3

1896.

Die
wasserhaltigen Aluminiumsilikate.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

der

hohen philosophischen Facultät

der

Kgl. bayer. Ludwig-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt von

Shinzo Kasai

aus Yamaguchi, Japan.

München

Druck von Val. Höfling, Kapellenstrasse Nr. 3

1896.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41534912_0067

Inhaltsverzeichniss.

Seite

Erster Theil: Verbindungen coll. SiO_2 und Al_2O_3.

Einleitung 5

§ 1. Darstellung der Lösung von coll. SiO_2 6

§ 2. Lösung von coll. Al_2O_3 7

§ 3. Synthetische Experimente 8

§ 4. Schluss 14

§ 5. Anhang: Reinheit der SiO_2-Lösung 14

Zweiter Theil: Kaolin.

Einleitung 16

§ 1. Le Chatelier's Arbeit 19

§ 2. Mikroskopie des Zettlitzer Kaolins 20

§ 3. Plasticität 20

§ 4. Fällbarkeit des Kaolins durch Kalkwasser 21

§ 5. Chemische Zusammensetzung des Kaolins 22

§ 6. Schluss 25

§ 7. Krystallographie des Kaolins 25

Dritter Theil: Chemische Geologie der Kaolinerde.

Einleitung 27

§ 1. Geologie der Kaolinerde von Zettlitz 28

§ 2. Chemische Geologie des Kaolins im Allgemeinen 34

Erster Theil.

Verbindungen colloïdaler Kieselsäure und Thonerde.

Einleitung.

Es kommen in der Natur viele amorphe Silikate von der empirischen Zusammensetzung

$$[SiO_2]_x\,[Al_2O_3]_y\,[H_2O]_z$$

vor. Charakteristisch für alle diese Mineralien ist:

1. dass sie leicht durch Säuren zersetzt werden;
2. dass ihr Wassergehalt in hohem Masse schwankend ist;
3. dass sogar das Verhältniss von Kieselsäure zu Thonerde innerhalb weiter Grenzen differirt.

Ein solches Mineral ist z. B. Allophan. Die folgende Tabelle enthält einige Analysen desselben.

	SiO_2:	Al_2O_3:	$CaO+MgO$:	H_2O:
I.	23,53	37,73	1,92	36,86
II.	21,39	35,20	1,96	40,86
III.	22,65	38,76	2,83	35,24
IV.	19,8	41,0	0,7	37,7
V.	20,50	31,34	2,23	42,91
Va.	17,00	39,09	1,50	40,92

I. Allophan von Dehrn bei Limburg — G. von Rath[1]).
II. „ — Smith[2]).
III. Richmond, Massachusetts — B. Silliman[3]).
IV. Polk County in Tennessee — Jackson[4]).
V, Va. New Charlton bei Woolwich — Northcote[5]).

Die vielen anderen Analysen weichen noch mehr von dem Mittelwerthe ab; die oben angeführten sind die verhältnissmässig am besten übereinstimmenden; und dennoch differirt darin das Verhältniss $SiO_2 : Al_2O_3$ innerhalb weiter Grenzen von 1 : 1,5 bis 1 : 2,3.

1) Pogg. Ann. 144 (1872), 393.
2) Amer. Chem. J. 5 (1883), 272.
3) Sill. Amer. J. [2] 7, 416.
4) Sill. Amer. J. [2] 19, 119.
5) Phil. Mag. [4] 13, 338.

Gleiches gilt für Montmorillonit; Dana hat die chemische Zusammensetzung desselben charakterisirt mit den Worten: „Probably $H_2Al_2Si_4O_{12} + n\,Aq$; but analyses vary rather widely".

Diese Thatsachen führen Groth zur Vermuthung[1]), die amorphen, wasserhaltigen Silikate seien „keine eigentlichen kieselsauren Salze, sondern nur lockere Verbindungen colloïdaler Kieselsäure mit ebenso beschaffener Thonerde, wodurch auch der Umstand gedeutet würde, dass bei mehreren dieser colloïdalen Substanzen der Wassergehalt ein ebenso schwankender ist, wie bei der amorphen Kieselsäure selbst, dem Opal".

Für diese Annahme spricht auch der Umstand, dass diese Mineralien durch HCl und andere Säuren ausserordentlich leicht zersetzt werden, während die der empirischen Formel nach ähnlich zusammengesetzten Kaolinitmineralien in hohem Masse widerstandsfähig sind; man hat sich nur an die sog. rationelle Analyse des Thones zu erinnern, wobei wir die Kaolinite zum Zwecke ihrer vollständigen Zersetzung 10—12 Stunden lang mit conc. H_2SO_4 auf 250—300° erhitzen müssen.

So plausibel die erwähnte Hypothese auch ist, so ist bisher noch nirgends die Existenz einer „lockeren coll. Verbindung" mit Sicherheit nachgewiesen. Wir berichten daher im Folgenden über synthetische Experimente, wobei wir in der That aus zwei colloïdalen Lösungen — und zwar von SiO_2 und Al_2O_3 — lockere colloïdale Verbindungen erhalten haben.

§ 1. Darstellung der Lösung von coll. SiO_2.

Ueber verschiedene Methoden der Darstellung berichtet die Litteratur sehr ausführlich:

a) Methode von Kühn[2]):

Kühn versetzt verdünnte Lösung von Alkalisilikaten mit HCl, lässt coaguliren, filtrirt rasch, ehe die Gallerte compact wird, wäscht sie beständig unter Wasser aus und löst schliesslich das reine Hydrat von SiO_2 durch Kochen in Wasser auf.

b) Methode von Grimaux[3]):

Man stellt nach der Methode von Friedel und Crafts Kieselsäuremethyläther[4]) dar, versetzt ihn mit sehr viel Wasser und kocht zuerst am aufsteigenden Kühler; die gewonnene Masse

1) Tabellarische Uebersicht der Mineralien (1889) 102.
2) J. pr. Chem. 59 (1853), 1.
3) Bull. soc. chim. [2] 42 (1884), 156, 206.
4) Bull. soc. chim. 5 (1863), 174, 236. Bull. soc. chim. [2] 3 (1865), 356.

wird durch Concentriren vom Methyläther befreit; der Rest stellt eine Lösung von Kieselsäure dar.

c) Ebelmann[1]) hat Kieselsäureäthyläther dargestellt, welcher durch Wasser in genau gleicher Weise wie der Methyläther zersetzt wird.

d) Bei der Zersetzung von $SiCl_4$ und SiF_4 mit Wasser entsteht auch dasselbe Hydrat der Kieselsäure[2]) (Bemmelin).

e) Die bekannte Graham'sche Methode.

Wir haben von der letzten Methode der Dialyse Gebrauch gemacht.

Das Wasserglas wurde nach Verdünnung in HCl gegossen und in den Dialysator gegeben. Nachdem die Dialyse vier Wochen gedauert hatte, erwies sich die Lösung als vollkommen chlorfrei, indem mit $AgNO_3$ kein Chlor mehr nachgewiesen werden konnte. Die dargestellten Lösungen enthielten 0,8—1,8 g SiO_2 in 100 ccm.

Eine bis zur vollkommenen Chlorfreiheit dialysirte Kieselsäurelösung von dieser Verdünnung ist:

1. nicht durch HCl, HNO_3 und andere Säuren, wie auch NH_3, NH_4Cl, NaCl fällbar;
2. nicht durch Gefrieren coagulirbar.

Dagegen wirkt coll. Al_2O_3 auf die Lösung von SiO_2 als ein energisches Fällungsmittel, wie wir in § 3 näher besprechen wollen.

§ 2. Lösung von coll. Al_2O_3.

Bisher sind zwei Darstellungsmethoden bekannt geworden:

a) Crum[3]) kocht die Lösung von basischem Aluminiumacetat, wodurch dieses sich in Al_2O_3 und Essigsäure spalten soll. Bei weiterem Kochen entweicht Essigsäure und Al_2O_3 bleibt in Lösung.

b) Graham'sche Methode der Dialyse.

Es war unsere Absicht gewesen, nach Graham'scher Methode Al_2O_3 in Lösung zu bringen. Zu diesem Behufe haben wir reines Thonerdehydrat bereitet, welches, wie Graham auch angibt, von der Lösung von $AlCl_3$ aufgenommen wird. Nachdem eine so bereitete Lösung in einen Dialysator gegeben und vier Wochen lang täglich mit frischem Waschwasser behandelt worden, enthielt sie noch immer relativ grosse Menge von Cl. Der Dialysator wurde jetzt mit frischem Wasser beschickt und 3 Wochen lang stehen lassen. Die Lösung war noch immer nicht chlorfrei geworden; das so lange im Dialysator abgestandene Waschwasser hat keine mit $AgNO_3$ nachweisbare Menge Cl aufgenommen.

1) Ann. de chim. et de phys. [3] 16 (1846), 37.

2) Rec. d. travaux chim. des Pays-Bas (1888).

3) Ann. Chem. Pharm. 89, 168.

Nach diesem Misserfolg versuchten wir auf einem anderen Wege zum Ziel zu gelangen.

Es ist bekannt, dass mittelst NH_3 in der Siedehitze niedergeschlagene Al_2O_3 beim Filtriren zuerst ein klares Filtrat gibt, dass sie jedoch bei allzulangem Auswaschen — zumal, wenn man zu oft Waschwasser zugibt und den Niederschlag stets unter Wasser hält — schliesslich trüb durchläuft.

Fällt man aus einer Lösung von $AlCl_3$ Thonerde mittelst NH_3 kalt aus und gibt sie aufs Filter, so ist das Filtrat zuerst klar. Wird jedoch der Niederschlag derart auf dem Filter ausgewaschen, dass er stets unter Wasser steht — was man sehr einfach dadurch erreichen kann, dass man das filtrirende Wasser stets durch das Zugiessen frischen Wassers ersetzt — so fängt der Niederschlag schliesslich an, trüb durchzugehen, ungefähr im selben Augenblick, in dem das Waschwasser sich als vollständig chlorfrei erweist.

Eine so entstandene trübe Flüssigkeit, die $Al_2O_3 . xH_2O$ enthält, geht durch ein, wenn auch noch so feines Papierfilter trüb durch. Seit sieben Monaten steht eine solche Lösung, woraus sich Thonerde nur zum geringsten Theil abgesetzt hat. Sie hat folgende Eigenschaften:

1. beim Kochen mit HCl, HNO_3, auch verd. H_2SO_4 wird die trübe Flüssigkeit nicht klar;
2. conc. H_2SO_4 löst sie sofort klar auf;
3. der Zusatz von NaCl, NH_4Cl ruft keinen Niederschlag hervor;
4. NH_3 scheidet Al_2O_3 sofort aus.

§ 3. Synthetische Experimente.

Setzt man zur Lösung von Al_2O_3 ein genügendes Quantum der unter § 1 beschriebenen SiO_2-Lösung hinzu, so entsteht ein weisser flockiger Niederschlag, der sich schnell zu Boden setzt; die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit wird dabei vollkommen klar. Ist dagegen SiO_2 nicht in genügender Menge zugefügt worden, so sieht man zwar denselben Niederschlag entstehen, die Flüssigkeit behält jedoch die trübe Farbe von Al_2O_3-Lösung bei; darnach schien eine bestimmte Menge von SiO_2 die Thonerde nur bis zu einem bestimmten Verhältnisse niederschlagen zu können, und der Ueberschuss von Al_2O_3 unverändert in Lösung zu bleiben. Zum näheren Studium der Erscheinung wurden die beiden Lösungen in verschiedenen Verhältnissen zusammengegossen und die entstandenen Niederschläge wie auch die darüber stehenden Flüssigkeiten quantitativ analysirt.

Reihe I.

Die angewandte SiO_2-Lösung enthielt 0,8940 g in 100 ccm.
„ „ Al_2O_3 „ „ 0,0375 g „ 100 ccm.

Nummer		1	2	3	4	5	6
Die Menge der angewandten Lösungen in ccm	SiO_2	50	10	10	10	10	10
	Al_2O_3	20	20	40	100	160	280
Die darin enthaltenen Substanzen in Gramm	SiO_2	0,4470	0,0894	0,0894	0,0894	0,0894	0,0894
	Al_2O_3	0,0075	0,0075	0,0150	0,0375	0,0600	0,1050
Anmerkung		Die Lösung von SiO_2 wurde mit Al_2O_3 versetzt, wobei schnell ein weisser flockiger Niederschlag entsteht. Die Flüssigkeit wird klar. Der Niederschlag wurde abfiltrirt und ausgewaschen, er ist durch HCl leicht zersetzbar und wurde nach dem gewöhnlichen Gang der Silikatanalyse bestimmt. Das Filtrat wurde ebenfalls nach dem Eindampfen quantitativ analysirt.				Die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit ist trüb. Der Niederschlag wurde daher durch die Decantation ausgewaschen und ein Theil davon analysirt.	
Der Niederschlag enthielt (g)	SiO_2	0,0268	0,0238	0,0388	0,0801	0,0699	0,0675
	Al_2O_3	0,0070	0,0075	0,0117	0,0379	0,0452	0,0612
Das Filtrat enthielt (g)	SiO_2	0,4191	0,0648	0,0516	0,0097		
	Al_2O_3	Sp.	Sp.	Sp.	Sp.		
Summa		0,4459	0,0886	0,0914	0,0898		
		0,0070	0,0075	0,0117	0,0379		
Gewichts-Verhältniss $\frac{SiO_2}{Al_2O_3}$ im Niederschlag		3,83 : 1	3,17 : 1	3,32 : 1	2,11 : 1	1,55 : 1	1,10 : 1

Erklärung zur Reihe I.

Die Menge der angewandten SiO_2 ist im Verhältniss zu Al_2O_3 am grössten in Nr. 1 und nimmt nach Nr. 6 ab. Die Verhältnisszahl beträgt:

in	Nr. 1	60	: 1;
„	„ 2	12	: 1;
„	„ 3	6,0	: 1;
„	„ 4	2,4	: 1;
„	„ 5	1,5	: 1;
„	„ 6	0,85	: 1.

Schon aus den unter „Anmerkung“ erwähnten Beobachtungen an Flüssigkeitsfarben konnten wir darauf schliessen, dass die vollständige gegenseitige Fällung zwischen 4 und 5 stattfinden müsse, dass bei 1—4 überschüssige Kieselsäure, bei 5 und 6 überschüssige Thonerde in Lösung geblieben sei. Die Analysen der Niederschläge und der Filtrate bestätigten dies zur Genüge.

Darnach erinnert uns die Reaction zwischen coll. SiO_2 und coll. Al_2O_3 an die gewöhnliche chemische Reaction. Bei der näheren Betrachtung der Resultate finden wir jedoch zwischen den beiden einen charakteristischen Unterschied. Bei der gewöhnlichen chemischen Reaction der dissociirten Lösungen muss principiell die Zusammensetzung des Niederschlages constant sein, wie das Mengenverhältniss der angewandten Substanzen auch sein mag. Der Niederschlag, der bei der Reaction der colloïdalen Lösungen entsteht, hat dagegen keine constante Zusammensetzung; in unserem Fall schwankt das Verhältniss $SiO_2 : Al_2O_3$ im Niederschlage zwischen 3,8 : 1 und 1,1 : 1.

Bemerkenswerth ist es, dass anderseits dieses Verhältniss nicht ein willkürliches zu sein scheint; abgesehen von Nr. 3, wo offenbar ein Versuchsfehler vorliegt, ist jenes Verhältniss um so grösser, je grösser das entsprechende Verhältniss der angewandten Substanzen ist. Je grösser die angewandte Menge von einem der beiden Körper, um so grösser ist die Menge desselben im Niederschlage.

Reihe II.

Die angewandte SiO_2-Lösung enthielt 1,7101 g SiO_2 in 100 ccm.
„ „ Al_2O_3 „ „ 0,0237 g Al_2O_3 „ 100 ccm.

Nummer		1	2	3	4	5	6	7
Die angewandte Menge der Lösungen in ccm	SiO_2	10	10	5	5	5	5	2,5
	Al_2O_3	80	100	70	100	110	180	200
Die darin enthaltenen Substanzen in g	SiO_2	0,1710	0,1710	0,0855	0,0855	0,0855	0,0855	0,0427
	Al_2O_3	0,0189	0,0237	0,0166	0,0237	0,0261	0,0427	0,0474
Anmerkungen		Vergl. Reihe I Nr. 1—4						Vergl. Reihe I Nr. 5—6
Der Niederschlag enthielt (in g)	SiO_2	0,0555	0,0748	0,0580	0,0640	0,0686	0,0790	0,0330
	Al_2O_3	0,0145	0,0207	0,0162	0,0225	0,0261	0,0422	0,0304
Das Filtrat enthielt (in g)	SiO_2	0,1162	0,0970	0,0268	0,0208	0,0164	0,0061	
	Al_2O_3	0,0040	0,0018	Sp.	Sp.	Sp.	Sp.	
Summa	SiO_2	0,1717	0,1718	0,0848	0,0848	0,0850	0,0851	
	Al_2O_3	0,0185	0,0225	0,0162	0,0225	0,0261	0,0422	
Gewichts-Verhältniss $\frac{SiO_2}{Al_2O_3}$ im Niederschlag		3,83 : 1	3,61 : 1	3,58 : 1	2,84 : 1	2,62 : 1	1,87 : 1	1,08 : 1

Erklärung zur Reihe II.

Die Resultate dieser Reihe bestätigt im ganzen die erste Reihe. Die angewandte Lösung von SiO_2 war concentrirter, die von Al_2O_3 verdünnter als in Reihe I.

Beim Vergleich der beiden Reihen fällt es auf, dass das Verhältniss $\frac{SiO_2}{Al_2O_3}$ in den beiden Fällen ähnliche stetige Aenderungen zeigt, dass jedoch bei gleichem Verhältnisse $SiO_2 : Al_2O_3$ der angewandten Substanzen die Verhältnisszahl im Niederschlage in Reihe I und Reihe II nicht übereinstimmt. Gleich ist dieses Verhältniss in den beiden Reihen nur in dem Punkte, wo die vollständige gegenseitige Fällung stattfindet.

Dieser Punkt wird in der ersten Reihe zwischen 4 und 5, in der zweiten zwischen 6 und 7 erreicht und entspricht in den beiden Reihen dem Gewichtsverhältnisse $SiO_2 : Al_2O_3 = 1{,}8 : 1$; oder im Molekularverhältnisse:

$$3\,[SiO_2] \quad \text{zu} \quad 1\,[Al_2O_3].$$

Das Maximum und Minimum von $\frac{SiO_2}{Al_2O_3}$ wurde in den beiden Reihen fast gleich zu 3,8 bezw. 1,1 gefunden; ob dies auf Zufälligkeit beruht, kann ich nicht entscheiden.

Um mir von diesen Resultaten ein klares Bild zu verschaffen, habe ich alle vorstehenden Reactionen auf 100 Gew.-Thle. SiO_2 (angewandte Menge) umgerechnet.

Reihe I.

Nr.	Angewandte Menge SiO_2	Angewandte Menge von Al_2O_3	SiO_2 Al_2O_3 im Niederschlag	SiO_2 Al_2O_3 im Niederschlag	Das Molekularverh. $\frac{SiO_2}{Al_2O_3}$ im Niederschlag
1	100	2	6 / 2	94 / 0	6,4 : 1
2	100	8	26 / 8	73 / 0	5,3 : 1
3 ?	100	16	43 / 13	48 / 0	5,5 : 1
4	100	41	90 / 41	10 / 0	3,5 : 1
5	100	67	(100 : 65)		2,6 : 1
6	100	117	(100 : 90)		1,8 : 1

Reihe II.

Nr.	Angewandte Menge von SiO_2	Angewandte Menge von Al_2O_3	SiO_2 Al_2O_3 im Niederschlag	SiO_2 Al_2O_3 im Filtrat	Das Molekularverh. $\frac{SiO_2}{Al_2O_3}$ im Niederschlag
1	100	11	32 / 9	68 / 2	6,4 : 1
2	100	14	44 / 12	56 / 1	6,0 : 1
3	100	19	68 / 19	32 / 0	5,9 : 1
4	100	28	75 / 27	25 / 0	4,7 : 1
5	100	31	80 / 31	19 / 0	4,4 : 1
6	100	50	92 / 49	7 / 0	3,1 : 1
7	100	111	(100 : 92)		1,8 : 1

§ 4. Schluss.

Die Resultate der Untersuchungen in § 3 lassen sich wie folgt zusammenfassen:

1. Colloïdale Lösungen von SiO_2 und Al_2O_3 reagiren mit einander; dabei entsteht ein weisser flockiger Niederschlag von der Zusammensetzung:

$$[SiO_2]_x\,[Al_2O_3]_y\,[H_2O]_z\,;$$

er ist leicht durch Säuren zersetzbar; unter dem Polarisationsmikroskop untersucht, ist er amorph und besitzt eine schwache Lichtbrechung.

2. Bei einem bestimmten Mengenverhältniss zwischen SiO_2 und Al_2O_3 der angewandten Lösungen findet die vollständige gegenseitige Fällung statt; dieses Verhältniss ist

$$3\,\text{Mol.}[SiO_2] : 1\,\text{Mol.}[Al_2O_3].$$

3. Wenn eine grössere Menge von der einen Lösung angewandt wird, so bleibt der Ueberschuss derselben in Lösung, jedoch nur zum Theil; ein Theil von dem Ueberschuss fällt aus, so dass das Verhältniss $SiO_2 : Al_2O_3$ im Niederschlage nicht constant ist.

4. Diese Thatsachen lassen es wahrscheinlich erscheinen, dass der Körper

$$[SiO_2]_3\,[Al_2O_3]_1\,[H_2O]_z$$

die eigentliche colloïdale Verbindung ist. In den anderen Niederschlägen ist Beimengung von mechanisch mitgerissenen Theilen des im Ueberschuss zugesetzten Körpers vorhanden.

Die Frage, ob überhaupt lose colloïdale Verbindungen existiren, ist nach den erwähnten Untersuchungen bestimmt zu bejahen. Es dürfte ferner genug Licht geschaffen sein, warum die in der Natur vorkommenden, amorphen wasserhaltigen Aluminiumsilikate

$$[SiO_2]_x\,[Al_2O_3]_y\,[H_2O]_z$$

fast jedem Analytiker abweichende Zahlen von

$$x : y$$

geliefert haben.

§ 5. Anhang.

Reinheit der Kieselsäure.

Die Bestimmung der Leitfähigkeit der colloïdalen Lösungen dürfte von Interesse sein; desshalb wurden diesbezügliche Untersuchungen im Laboratorium der hiesigen mathematisch-physikalischen Sammlung des Staates angestellt.

In einer Vorprüfung wurde gefunden, dass die Lösung der Kieselsäure ausserordentlich wenig leitet. Es entstand nun die Frage, ob diese geringe Leitfähigkeit von dem gelösten Kieselsäurehydrat oder von einer kleinen Menge der Verunreinigungen herrührt. Ist letzteres der Fall, so würde die Leitfähigkeit der Lösung bei der Verdünnung umgekehrt proportional zu dieser abnehmen müssen.

Daher wurde die Leitfähigkeit der vorliegenden Lösung und deren Verdünnungen bestimmt. Es ergaben sich dabei folgende Zahlen:

	I.	II.
a) Leitfähigkeit der Lösung	10^{-5} 4,70	10^{-5} 4,35
b) Lösung (a) 1 : 1 verdünnt	$10^{-5}\,\frac{4,50}{2}$	$10^{-5}\,\frac{4,15}{2}$
c) „ „ 1 : 3 „	$10^{-5}\,\frac{4,62}{4}$	$10^{-5}\,\frac{4,02}{4}$
d) „ „ 1 : 7 „	$10^{-5}\,\frac{4,61}{8}$	$10^{-5}\,\frac{4,06}{8}$

Darnach darf man die Leitfähigkeit der colloïdalen Kieselsäurelösung annähernd = 0 setzen; unsere Lösung enthielt eine minimale Menge der Verunreinigung (NaCl vorausgesetzt, etwa 0,003 g in 100 ccm).

Die angewandte Lösung (a) enthielt:

0,8940 g SiO_2 in 100 ccm.

Zweiter Theil.

Kaolin.

Einleitung.

Ausser den amorphen wasserhaltigen Aluminiumsilikaten kommt in der Natur eine krystallisirte Verbindung vor, welche mit den Namen Porcellanerde, Kaolin, Nakrit und Pholerit bezeichnet worden ist.

Zuerst hat man auch die mit diesen verschiedenen Namen belegten Mineralien für verschiedene Körper gehalten. Zur Vereinigung von Porcellanerde und Kaolin gab in den 40er Jahren die ausführliche Untersuchung von Brogniart und Malaguti Veranlassung; Nakrit und Pholerit wurden von Knop[1]) und Müller-Dana[2]) identificirt. Die Gruppen von Kaolin-Porcellanerde und von Nakrit-Pholerit wurden jedoch damals noch streng von einander unterschieden; jener schrieb man die amorphe Eigenschaft, dieser die Krystallinität zu.

1867 gelangten Johnson und Blake[3]) durch ihre umfassenden Studien an kaolinähnlichen Mineralien zur Schlussfolgerung, dass die älteren Untersuchungen an Kaolin, Nakrit und Pholerit sämmtlich unzulänglich gewesen seien, dass diese Mineralien, näher untersucht, sich als ein und derselbe Körper herausstellen; sie schlugen daher den gemeinsamen Namen Kaolinit für die Gruppe vor. Nach Johnson stellt der Kaolinitkrystall ein kleines Täfelchen mit fast hexagonalen Charakter dar.

Bei der mikroskopischen Untersuchung von Kaolinit von National-Bell-Mine (Red-Mountains in San Juan County, Colorado) fand Reusch[4]) die früheren Angaben im Allgemeinen bestätigt, jedoch mit einer Abweichung insoforn, als er Kaolinit als asymmetrisch be-

1) Jahrb. Min. (1859) 544.
2) Sill. Am. J. [2] 31 (1861) 365. Berg- und Hüttenm.-Ztg. 24 (1865) 336.
3) Sill. Am. J. [2] 43 (1867) 351.
4) Jahrb. für Mineralogie (1887) II 71.

stimmte. Er begründet seinen Schluss damit, dass er constatirt, er hätte an keinem Kryställchen parallele Auslöschung wahrgenommen.

In einer neueren Abhandlung beschreiben Dick und Miers[1]) ein Vorkommen von Kaolin auf der Insel Anglesey. Es wurden Krystalle mit dem Reflexionsgoniometer gemessen, woraus auch die krystallographischen Elemente berechnet und schliesslich mit Hilfe der optischen Untersuchungen die Zugehörigkeit des Kaolins zum monoklinen System festgestellt worden ist.

Hinsichtlich der Krystallographie des Kaolins ergibt die neueste Untersuchung demnach die Monoklinität; nur der von Reusch erhobene Einwand ist bisher unwiderlegt geblieben.

Nachdem die Arbeiten von Johnson-Blake bekannt geworden sind und nach ihnen Šafařik[2]) an böhmischen Kaolinen gefunden hatte, dass einige von diesen Kaolinen ausschliesslich aus pseudohexagonalen Krystallblättchen, andere aus solchen und Krystallfragmenten bestehen — da wurde ganz allgemein:

1. die Identität von Kaolin, Nakrit und Pholerit,
2. die Krystallinität dieser Mineralien

anerkannt.

Bald darauf trat jedoch Schloesing mit seinen Veröffentlichungen auf.[3]) Er will in Kaolinen und Thonen ausser dem krystallinischen Aluminiumhydrosilikate noch eine colloïdale Verbindung „argile colloïdale“ gefunden haben. Er suspendirt die feinsten Theile von Thon und Kaolin in Wasser und fügt wenig Ammoniak zu. Es sollen die krystallinischen Bestandtheile rasch zu Boden sinken und die amorphen in Suspensation bleiben. Er sagt:

„Es gibt demnach zwei gänzlich verschiedene Arten der Thonsubstanz. Die eine ist krystallinisch, suspendirt sich wie jedes andere Mineralpulver in Wasser und besitzt dementsprechend die Neigung zum Absetzen; die andere ist dahingegen amorph und bleibt in den alkalischen Wässern suspendirt.“

Schloesing geht noch weiter und schreibt alle wesentlichen Eigenschaften der Thone und Kaoline, so auch die Plasticität seinem „argile colloïdale“ zu:

„Die krystallinische Thonsubstanz, welche von der Suspension sich allmählich absetzt, bildet beim Austrocknen eine wenig zusammen-

1) Min. Mag. and J. of the Min. Soc. 36 (1888) 15.

2) Sitzungsberichte der k. böhm. Ges. der Wissensch. in Prag. Febr. 1870.

3) Compt. R. 78 1438, 79 376 und 473.

hängende Masse, wie es bei jedem mit Wasser gemengten Mineralpulver der Fall ist. Das „argile colloïdale“ verhält sich ganz anders, es wird beim Austrocknen hart, kittet die Sankkörner ausgezeichnet zusammen, ist plastisch, besitzt in hohem Grade alle jene Eigenschaften, welche wir gewöhnlich die Charakteristik des Thones nennen. Es vertheilt sich auch in Wasser nnd bleibt darin suspendirt, wird jedoch durch die geringste Menge gewisser Salze und Säuren ausgefällt. Nach diesen Eigenschaften zu urtheilen, ist argile colloïdale ein Körper, der mit der von Graham dargestellten coll. Kieselsäure und coll. Thonerde Aehnlichkeit besitzt.“

Indem Schloesing mikroskopisch Thone und Kaoline untersuchte, habe er darin gefunden:

1. von geraden Linien begrenzte Krystalle;
2. argile colloïdale, dessen Contour derart unregelmässig gekrümmt ist, dass man ihr unmöglich Krystallinität zuschreiben könne.

Der Schluss der Schloesing'chen Abhandlung besteht in Aufstellung folgender Behauptungen:

1. Kaoline bestehen aus dem krystallinischen Aluminiumsilikate und „argile colloïdale“;
2. dem letzten Bestandtheil allein sind die charakteristischen Eigenschaften der Kaolin- und Thonarten zuzuschreiben;
3. die beiden Bestandtheile der Kaoline unterscheiden sich dadurch:
   a) dass argile colloïdale suspensionsfähiger als die krystallisirte Thonsubstanz ist,
   b) dass die letztere unter dem Mikroskop sich als Krystalle oder Krystallfragmente, jene dagegen als nicht doppelbrechende Kügelchen sich erkennen lässt;
4. in Bezug auf die chemischen Eigenschaften seien nach Schloesing die beiden Körper nicht von einander zu unterscheiden.

Le Chatelier[1]) beschäftigte sich 1887 mit der Ermittelung der Constitution der Thone. Er erhitzte verschiedene Aluminiumhydrosilikate bei gleichmässiger Wärmezuführung, beobachtete diejenigen Punkte, bei welchen die Temperatur des untersuchten Körpers nicht proportinal zur zugeführten Wärmemenge, sondern langsamer zunahm. In diesen Punkten wird die Energie der Wärme in die chemische verwandelt und zwar dadurch, dass H_2O abgespalten wird. Da

1. Halloysit,
2. „chemischer Thon“, „argile chimique“
3. sedimentäre Thone

1) Zeitschrift für phys. Chemie I (1887) 396.

dieselben Entwässerungstemperaturen besitzen, so folgerte er daraus die Identität dieser drei Körper.

Die erste Anregung zur Untersuchung der Aluminiumhydrosilikate, die den Gegenstand der vorliegenden Abhandlung bildet, haben mir die erwähnten Arbeiten von Schloesing und Le Chatelier gegeben. Es sei mir daher gestattet, die nächsten Paragraphen der Kritik dieser beiden Arbeiten zu widmen.

§ 1. Le Chatelier's Arbeit.

Le Chatelier hat nicht angegeben, was er mit „chemischer Thon" und „argile chimique" bezeichnen will.

„Argile chimique" von Dufrenoy[1]) ist identisch mit „terre à foulon", „argile smectique" und mit Smectites von Breithaupt[2]). Nach Groth und Dana[3]) ist es eine Art von Montmorillonit[3]); und Dufrenoy vereinigt dieses Mineral mit Halloysit, Allophan und Collyrit zu einer grossen Gruppe von „argiles produites par un depôt chimique".

Diese Mineralgruppe ist identisch mit derjenigen, die wir in der Einleitung des ersten Theiles besprochen haben. Da Halloysit auch mit zu dieser Gruppe gehört, so ist die Indentifizirung desselben mit einer Art von „argiles produites par un dépôts chimique" durchaus gerechtfertigt.

Die sedimentären Thone zeigen dagegen ganz andere Eigenschaften als Holloysit.

Le Chatelier hat selbst in seiner Arbeit geschrieben: „die sedimentären Thone bestehen nach Schloesing aus Quarz, krystallisirtem Aluminiumsilikate und colloïdalem Thon". Die Richtigkeit der Schloesing'schen Arbeit vorläufig angenommen, ist es selbstverständlich, dass man den amorphen Halloysit unmöglich mit den beiden ersten krystallinischen Bestandtheilen also nur mit dem colloïdalen Thon indentificiren kann.

Es ist jedoch bekannt, dass die sedimentären Thone nicht solche Aluminiumhydrosilikate enthalten, welche wie Halloysit durch Säuren leicht zersetzt werden. Schloesing selbst hat schon zugegeben,

---

1) Traité de minéralogie (1856) 3, 580.

2) Mineralogie (1841) 2, 344.

3) Groth, Tabellarische Uebersicht (1889) 151. Dana, A System of Mineralogy (1892) 688.

dass sein colloïdaler Thon den chemischen Eigenschaften nach nicht von Kaolinit zu unterscheiden ist; und die Kaolinitmineralien zeichnen sich durch die Widerstandsfähigkeit gegen Säuren aus.

Daher ist die Identificirung von Halloysit und argile colloïdale nicht berechtigt.

§ 2. Mikroskopie des Zettlitzer Kaolins.

Untersucht man den Zettlitzer Kaolin unter dem Mikroskop, so findet man in der That, wie Schloesing angibt, neben den durch die Doppelbrechung ausgezeichneten Kryställchen und Krystallfragmenten noch kleine kuglige Aggregate, welche beim ersten Blick vollkommen einfachbrechend zu sein scheinen. Bei aufmerksamer Beobachtung findet man jedoch in denselben einzelne äusserst schwach doppelbrechende Partien. Nimmt man stärkere Vergrösserung, so sieht man aus der scheinbar amorphen Masse immer mehr doppelbrechende Aggregate hervortreten.

Schloesing hat die in den Thonen und Kaolinen enthaltenen, kugligen Aggregate für amorph erklärt, weil er darin keine Doppelbrechung erkennen konnte.

Aus dem Grunde nur, weil die Aggregate eines derartig feinkörnigen Körpers keine Doppelbrechung zeigen, den Körper selbst für einfachbrechend zu erklären, ist an sich unzulässig. Denn aus jedem doppelbrechenden Körper entsteht bei genügender Pulverisirung scheinbar einfachbrechende Masse.

Und in unserem Falle müssen wir noch dem Umstande Rechnung tragen, dass der Kaolinit selbst, welcher neben dem angeblichen argile colloïdale in Kaolin enthalten ist, ein sehr schwach doppelbrechender Körper ist.

§ 3. Plasticität.

Die Plasticität der Thone und Kaoline ist nach Schloesing der colloïdalen Substanz zuzuschreiben.

Zur Untersuchung dieser Frage haben wir Experimente an Nakrit von Freiberg ausgeführt, der unter dem Polarisationsmikroskop sich als vollkommen krystallinisch erweist. Mit Wasser gemengt ist er nicht plastisch, anscheinend der Behauptung Schloesing's entsprechend. Zerkleinert man jedoch das Material genügend, so tritt sofort jene charakterische Plasticität zu Tage. Die Plasticität ist um so grösser, je feiner das Mineral pulverisirt wird.

Der Nakrit wurde bis zu verschiedenem Grade der Feinheit pulverisirt und jedem Pulver Wasser zugefügt. Bei den ganz fein zerkleinerten Proben ist es schwer, die Doppelbrechung und somit die Krystallinität zu erkennen. Die nicht allzufein pulverisirten erweisen sich dagegen unter dem Mikroskop als durchaus krystallinisch und doppelbrechend. Und diese Proben waren auch schon plastisch.

Diese Versuche beweisen zur Genüge, dass der krystallisirte Kaolinit selbst Träger der plastischen Eigenschaft ist.

§ 4. Fällbarkeit des Kaolins durch Kalkwasser.

Schloesing spricht davon, dass armorpher Thon in Wasser ausgezeichnet sich vertheilt, dass er jedoch wie die gelösten coll. SiO_2 oder coll. Al_2O_3 durch Zusatz minimaler Mengen gewisser Agenzien coagulirt werde. Hiermit hat die Fällbarkeit des Koalins durch Kalkwasser eine Aehnlichkeit.

In der Technik wird zur Gewinnung des Kaolins die bergmännisch abgebaute Kaolinerde dem Schlämmprocess unterworfen, wobei die gröberen fremden krystallinischen Bestandtheile entfernt werden. Der Kaolin bleibt im Wasser suspendirt und bildet eine milchig trübe Flüssigkeit. Dieser wird Kalkwasser zugesetzt, wodurch sich Kaolin rasch zu Boden setzt.

Diese Erscheinung habe ich auf folgende Weise verfolgt:

Versuch 1. Kaolinflüssigkeiten wurden in verschiedenen Mengenverhältnissen mit Kalkwasser versetzt und ruhig stehen lassen. Nach einigen Stunden wurden die Flüssigkeiten klar.

Versuch 2. Kaolinflüssigkeiten mit NH_3 versetzt und der Ruhe überlassen. Keine Beschleunigung des Absetzens.

Versuch 3. HCl, HNO_3, conc. Lösungen von verschiedenen Alkalisalzen zugesetzt; das Resultat genau wie bei 2.

Versuch 4. Versuch 1 wurde wiederholt und näheren Beobachtungen unterzogen; dabei war deutlich zu sehen, wie die Flüssigkeit zuerst sich an der Oberfläche trübte, wie die Trübung allmählich sich nach unten ausbreitete — offenbar durch die Einwirkung von CO_2 der Luft — wie schliesslich die oberste schmale Schicht wieder klar wurde und diese klare Zone allmählich nach unten zunahm. Durch die mikroskopische Untersuchung kann man im Niederschlag deutlich Kalkspathrhomboëderchen erkennen.

Versuch 5. Kaolinflüssigkeit mit Kalkwasser und dann wenig Ammoniumcarbonat versetzt. Der Absatz erfolgt rasch.

Darnach beruht die Fällbarkeit von Kaolin durch Kalkwasser nur darauf, dass die Kohlensäure der Luft darin $CaCO_3$ erzeugt, welches krystallinisch zu Boden sinkt und dabei Kaolinpartikel mitreisst. Sie hat mit der Coagulirung nichts zu thun.

§ 5. Chemische Zusammensetzung des Kaolins.

Die seit früher bekannt gewordenen Analysen von Kaolinitmineralien stimmen unter einander sehr schlecht überein. Hierin liegt auch eine scheinbare Aehnlichkeit der Kaolinitmineralien mit dem im ersten Theil besprochenen Allophan und Montmorillonit, den armorphen Aluminiumhydrosilikaten.

Ich führe im Folgenden die Analysen von Kaolinen aus der Nähe von Carlsbad in Böhmen an, die seit Jahrzehnten Gegenstand vieler chemischer Untersuchungen gewesen sind.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	K_2O	H_2O
I.	40,89	39,22	1,01	1,04	1,27	1,92	13,95
II.	42,31	38,67	1,02	0,45	0,43	3,52	13,24
III.	48,42	37,98	—	—	—	—	13,60
IV.	44,90	41,37	—	—	—	—	13,79

I., II. L. Knaffl, Dingl. pol. J. 174. 72. (Kaolin von Zettlitz bei Carlsbald).

III. Zettlitz bei Carlsbad
IV. Münchhof „ „ } Brogniart und Malaguti[1]).

Während das Gewichtsverhältniss $SiO_2 : Al_2O_3$ in Kaolinit theoretisch 1 : 0,85 sein soll, ist es in den obigen Anlaysen:

bei I. . . . . 1 : 0,96
„ II. . . . . 1 : 0,91
„ III. . . . . 1 : 0,75
„ IV. . . . . 1 : 0,91

Wir fühlten uns daher veranlasst, diese Kaoline auch chemisch zu untersuchen.

Behandelt man den sorgfältig geschlämmteu Kaolin von Zettlitz mit sehr verdünnter HCl oder H_2SO_4, so geht eine nicht unbedeutende Menge der Substanz in Lösung über.

---

1) Archives du museum 1839 I 243, 1841 II 217.

Versuch 1. 2,0000 g Schlämmkaolin wurde vier Stunden lang mit verd. HCl auf dem Wasserbade erwärmt, schliesslich abfiltrirt und ausgewaschen. Im Auszug wurde gefunden:

Al_2O_3(+ Sp. Fe_2O_3) . . . . 0,0132 g

Da die Möglichkeit vorhanden war, dass diese Menge von Thonerde von der geringen Zersetzung von Kaolin selbst herrührt, und dass dabei eine entsprechende Menge von SiO_2 ausgeschieden worden ist, so wurde der Rückstand mit einer Lösung von Na_2CO_3 eine zeitlang auf dem Wasserbade erwärmt. Filtration durch das Heisswasserfilter. Im Filtrat war enthalten:

SiO_2 . . . . . 0,0021 g

Der Rückstand wurde wieder mit H_2SO_4 verd. 1 : 50 längere Zeit auf dem Wasserbade erwärmt, wobei in Lösung ging:

Al_2O_3 . . . . . 0,0238 g

Dieser Versuch wurde nicht weiter fortgesetzt.

Versuch 2. Dieser Versuch wurde mit demselben Schlämmprodukte (2 g) wie bei dem Vorversuch angestellt.

Es wurden daraus ausgezogen:

1. Als die Substanz fünf Stunden mit H_2SO_4 verd. 1 : 50 auf dem Wasserbade erwärmt wurde:
   Al_2O_3 . . . . . 0,0151 g
2. Als der Rückstand von 1 mit Na_2CO_3 verd. 1 : 15 ca. vier Stunden lang erwärmt und schliesslich durch Heisswasserfilter filtrirt wurde:
   SiO_2 . . . . . 0,0022 g
3. 10 Stunden mit H_2SO_4 1 : 50
   Al_2O_3 . . . . . 0,0352 g
4. 2 Stunden mit H_2SO_4 1 : 50
   Al_2O_3 . . . . . Wenig
5. 10 Stunden mit Na_2CO_3 1 : 15
   SiO_2 . . . . . 0,0024 g
6. 18 Stunden mit H_2SO_4 1 : 50
   Al_2O_3 . . . . . 0,0224 g
7. 6 Stunden mit H_2SO_4
   Al_2O_3 . . . . . keine Spur.

Anm. Der Auszug von 3 wurde auch auf die eventuell in H_2SO_4 gelöste SiO_2 geprüft, woran eine Spur nachgewiesen wurde.

Die Summe der durch H_2SO_4 ausgezogenen Al_2O_3 (+ Sp. SiO_2) beträgt:

0,0151
0,0352
0,0224
0,0727

Die Summe der durch Na_2CO_3 aufgelösten SiO_2 dagegen nur:

0,0022
0,0024
0,0046

Der letzte Rückstand wurde aufgeschlossen und analytisch bestimmt; angewandt an lufttrockener Substanz: 0,2108 g

Gefunden wurden darin:

SiO_2	0,0907	oder	43,03 %
Al_2O_3	0,0781	„	37,05
Trocken- und Glühverlust	0,0403	„	19,12
			99,20

Das Verhältniss von $SiO_2 : Al_2O_3$ im letzten Rückstande beträgt:

1 : 0,86 dem Gewichtsverhältniss nach und
1,97 : 1 „ Molekularverhältniss „

Die Theorie verlangt für Kaolin 1 : 0,85 resp. 2 : 1. Wir können darnach schliessen, dass der letzte Rückstand der reine einheitliche Kaolin gewesen ist.

Versuch 3. Die directe Analyse des Schlämmkaolins ergab:

SiO_2	44,32 %
Al_2O_3	39,92
K_2O	0,86
H_2O	14,55
	99,65

Das Gewichtsverhältniss $SiO_2 : Al_2O_3$ . . . . . 1 : 0,90

Die Resultate dieser Versuche sind folgende:

1. Der Kaolin selbst wird kaum durch verd. Säuren angegriffen.
2. Der Zettlitzer Schlämmkaolin enthält neben Kaolin eine Beimengung, die wesentlich aus Al_2O_3 besteht.
3. Entfernt man diese Beimengung, so bleibt schliesslich ein Rückstand, welcher aus reinem Kaolin besteht und die wohl definirte Zusammensetzung vom Molekularverhältnisse $SiO_2 : Al_2O_3 = 2 : 1$ besitzt.
4. Die scheinbare Analogie zwischen Kaolin und den armorphen Wasseraluminiumsilikaten, dass die beiden nicht constante Zu-

sammensetzungen aufweisen, beruht somit auf ganz verschiedenen Gründen.

Auf die Frage, welches Mineral die Beimengung in Kaolin sein soll, habe ich noch keine positiv nachweisbare Antwort gefunden. Da diese Beimengung aber im Wesentlichen aus Al_2O_3 besteht und nur langsam in Säuren aufgelöst wird, kann sie nur eins von den krystallisirten Aluminiumoxydhydraten sein. Diese Annahme findet in der Thatsache Unterstützung, dass Diaspor, Beauxit und Hydrargillit an anderen Orten als Begleiter des Kaolins nachgewiesen sind; z. B. Diaspor im Trachyt, welcher bei Chemnitz in Ungarn als Nebengestein der Gänge auftritt. Petersen[1]) hat auch Beauxit und Gemenge von Beauxit und Thon als Umwandlungsprodukte des Feldspathes in den primären Lagerstätten nachgewiesen.

Unsere Frage konnte nicht auf mikroskopischem Wege gelöst werden, weil einerseits die zu untersuchende Substanz aus feinsten Partikeln besteht und anderseits das optische Verhalten des Kaolins demjenigen der Aluminiumhydroxyde, besonders des Hydrargillits, sehr ähnlich ist.

§ 6. Schluss.

Von den Behauptungen Schloesing's ist auch der Umstand unverständlich, dass er zur Trennung von seinen beiden Thonsubstanzen Ammoniak verwendet hat. Er will dadurch erreicht haben, dass der krystallinische Theil sich schnell zu Boden setzt. Feinstes Pulver eines krystallinischen Körpers wird jedoch, wenn einmal in Wasser vertheilt, weder durch Ammoniak noch durch einen sonstigen gelösten Körper seine Suspensionsfähigkeit ändern lassen, solange keine chemische Reaction eintritt.

Durch die Betrachtungen von §§ 2—5 glauben wir klargelegt zu haben, dass die von Schloesing vorgebrachten Beweise nicht stichhaltig sind. Da sonst keine weiteren Beweise dafür vorliegen, müssen wir die Existenz des argile colloïdale verneinen.

§ 7. Krystallographie des Kaolins.

Pag. 17 haben wir erwähnt, dass der von Reusch erbrachte Beweis für die Triklinität des Kaolinits bisher unwiderlegt geblieben ist. Während der Untersuchung über „argile colloïdale“ haben wir zugleich Gelegenheit gehabt, von der Zugehörigkeit des Kaolinits zum mono-

1) Petersen, Oberrhein. geolog. Ver. 1893.

klinen System uns zu überzeugen, und berichten im Folgenden über unsere Beobachtungen.

Proben vom Kaolinit von National-Bell-Mine, an welchem Materiale Reusch seine Beobachtungen gemacht hat, sind damals als Geschenk des genannten Herrn selbst in den Besitz der hiesigen mineralogischen Sammlung gelangt.

Dieser Koalinit besteht aus mehr oder weniger verzerrten sechsseitigen Täfelchen, deren Breite eine Grösse von 0,06 mm erreicht und deren Dicke zwischen 0,003 und 0,01 mm schwankt. Wir finden auch in unserem Präparate, wie Reusch:

a) Tafeln, die flach liegen, und darunter
   a) 1. solche, die schief auslöschen. Bei diesen Krystallen verläuft der Lichtschein nicht parallel zu den Krystallkanten. Beim Heben und Senken vom Tubus sieht man besonders deutlich, wie der Lichtschein parallel zu sich selbst und geneigt gegen die Krystallkanten sich verschiebt. Die grosse Tafelfläche liegt offenbar nicht genau senkrecht zur Mikroskopaxe.
   a) 2. Diejenigen Tafeln, die flach liegen und bei denen der Lichtschein vollkommen parallel zu den Krystallkanten verläuft, besitzen genau parallele Auslöschung. Die spitze Bisectrix tritt fast normal zur Tafelfläche aus; die Neigung der Bisectrix gegen die Flächennormale $\mathfrak{a} : \mathfrak{c} \cong 12^0$. Die Axenbilder sind symmetrisch zu einer Fläche.
b) Krystalle, die aufrecht stehen.
   b) 1. Unter solchen kann man wieder einige parallel auslöschende finden; bei ihnen liegt die optische Axe $\mathfrak{b}$ offenbar in der Horizontalebene.
   b) 2. Bei sonstigen Lagen findet stets schiefe Auslöschung statt.

Damit haben wir den Beweis geliefert, dass die Kaolinitkrystalle von National-Bell-Mine auch monoklin sind. In übrigen Punkten stimmen unsere Beobachtungen mit den früheren Angaben überein:

Spaltbarkeit: 001 [1]).
Lichtbrechung: schwach, etwa wie bei Canadabalsam.
Doppelbrechung: schwach, annähernd wie bei Quarz.
Der scheinbare Axenwinkel . . . . . sehr gross.
Charakter der Doppelbrechung . . . . . —
Charakter der Hauptzone . . . . . +

1) Dick und Miers (cf. pag. 17).

Dritter Theil.

Chemische Geologie der Kaolinerde.

Einleitung.

Im letzten Theil ist die Frage: „Was ist Kaolin?“ der Betrachtung unterworfen worden; unsere Kenntnisse über das Mineral werden jedoch erst durch die Lösung der Frage: „Wie ist es entstanden?“ vollständig.

Dass Kaolin allgemein ein Zersetzungsprodukt von Feldspath ist, ist längst bekannt. Die feldspathhaltigen Gesteine liefern bei ihrer Zersetzung neben Kaolin noch andere Zersetzungsprodukte. Das Gemenge der Trümmer des Muttergesteins, des Kaolins und anderer Zersetzungsprodukte nennt man häufig schlechtweg Kaolin; wir wollen es der Deutlichkeit halber als Kaolinerde bezeichnen.

Unter den Gesteinen ist Granit am meisten zur Kaolinisirung geneigt.

Allgemein wurde früher die Kaolinisirung des Granits als ein gewöhnlicher Zersetzungsprocess durch Atmosphärilien betrachtet. Ob diese Zersetzungsweise den Granit in Thon verwandelt, ist eine besonders zu behandelnde Frage. Die Kaolinerde der primären Lagerstätte scheint nicht auf diesem Wege entstanden zu sein.

Die Beobachtungsgabe und der scharfe Blick von J. v. Fuchs hatte dies schon längst erkannt; der Forscher schrieb in seiner im Jahre 1818 der Akademie der Wissenschaften zu München vorgelegten Schrift über die Entstehung der Porcellanerde folgende Worte[1]):

„Die zerreiblichen Mineralien sind theils ursprünglich so gebildet worden, wie sie vorkommen, theils sind sie durch Zerstörung anderer entstanden. Bei mehreren ist es zweifelhaft, ob sie diesen oder jenen Ursprung haben, und dazu gehört auch die Porcellanerde (Kaolin), von deren Entstehung ich hier sprechen will.

1) Gesammelte Schriften von J. v. Fuchs (1856).

„Die meisten Mineralogen glauben zwar, dass diese Sache längst entschieden sey, und halten sich für überzeugt, dass die Porcellanerde durch Verwitterung des Feldsphaths gebildet worden; allein gegen diese Meinung spricht so viel, dass man sich in der That wundern muss, wie sie Eingang finden und von den grössten Männern in Schutz genommen werden konnte. Die Natur hätte mit Granit ein sehr schwaches Fundament für die Gebirge gelegt, wenn Feldspath so leicht zerstörbar wäre; sie würden längst zu einem Schutthaufen zusammengefallen seyn."

So trefflich Fuchs seine Betrachtung angefangen hat, so ist er leider bei der weiteren Entwicklung derselben auf einen Irrweg gerathen. Er studirte in Passau, wie eine Porcellanerde aus einem von Feldspath verschiedenen Mineral — er nannte es Porcellanspath identisch mit Skapolith — hervorgegangen ist, wie die beiden allmählich in einander übergehen, wie jenes nach diesem pseudomorphosirt vorkommen kann; er sagte sich folglich, gewöhnlicher Granit wird nicht bei dem gewöhnlichen Verwitterungsprocesse in Kaolinerde verwandelt; ein anderes Gestein bezw. Mineral liefert sie bei der gewöhnlichen Verwitterung.

Es ist zu bedauern, dass Fuchs sein scharfes Nachdenken nicht weiter diesem Gegenstande gewidmet hat, sonst hätte er schon am Anfange unseres Jahrhunderts uns deutlich dargethan, wie der gewöhnliche Granit durch ungewöhnliche Zersetzungsprocesse in Kaolinerde verwandelt wird. Ein treffliches Beispiel solcher Paragenesis bietet die Kaolinerde der Zettlitzer Gegend in Böhmen.

§ 1. Geologie der Kaolinerde von Zettlitz.

a) Uebersicht.[1])

Im NW. Böhmens, zwischen dem Erz- und Fichtelgebirge einerseits und dem Mittel-, Duppauer und Carlsbader Gebirge anderseits, zieht eine grosse tektonische Spalte hindurch, die als „böhmische Thermalspalte" bezeichnet wird. Sie zerfällt geologisch wie geographisch in drei Theile; der mittlere Theil, Carlsbad-Falkenauer Becken genannt, wird mit dem östlichen Teplitzer Gebiet durch den Pass von Klösterle, und mit dem westlichen Theil, dem Egerer Becken, durch die Enge von Maria-Culm verbunden. Im Norden bis NW. zieht das Erzgebirge, im Osten lagert das Duppauer Basaltmassiv, und die

1) A. E. Reuss, Geognostische Skizze der Umgebung von Carlsbad, Marienbad und Franzensbad (1863). — G. Laube, Geologie des böhmischen Erzgebirges (1876). — Geologische Excursionen im böhmischen Thermalgebiet (1890).

südliche Grenze wird durch das Plateau vom Carlsbader Gebirge abgeschlossen.

Man nimmt an, dass früher das Carlsbader und das Erzgebirge in Zusammenhang gestanden seien, dass die Bruchlinie später entstand, als das hercynische Massiv bei seiner Entstehung einen gewaltigen gebirgsbildenden Druck ausgeübt hat. Dabei ist die Spaltenzone in die Tiefe gesunken, so dass das Fundament der Gesteine, die jetzt die Spalte ausfüllen, derselbe Granit ist, wie er im Carlsbader und im Erzgebirge getroffen wird.

Wir haben im Nachfolgenden uns speciell mit dem Carlsbad-Falkenauer Becken zu beschäftigen. Es ist von tertiären Kohlen- und Lettenschichten ausgefüllt, unter denen Granit liegt; letzterer ist an der Oberfläche, wo er an die überlagernden Tertiärschichten anstösst, kaolinisirt.

Stellenweise brechen Basalte und Phonolite durch jene Gesteine hindurch und ragen in Kuppen und Kegeln empor.

b) Granite.

Die Granite der Nähe Carlsbads sind schon seit Decennien Gegenstand der Forschung berühmter Männer gewesen. Die Resultate der Untersuchungen von L. v. Buch, Hochstetter, Jockelý und Naumann sind in den eigenen Werken der betreffenden Autoren wie in einer übersichtlichen Darstellung in dem schon früher citirten ausgezeichneten Buch: „Geologische Excursionen etc." von Laube mitgetheilt.

Laube unterscheidet nach seinen Beobachtungen im Erz-, Fichtel- und Carlsbader Gebirge zwei Arten von Granit:

1. Gebirgsgranit: grobkörnig oder porphyrartig, klinoklasarm, erzfrei, arm an Turmalin und anderen accessorischen Gemengtheilen. Der Quarz eckig und verflösst;
2. Erzgebirgsgranit: klinoklasreich, Zinnerz führend, turmalinreich der Quarz abgerundet;
   2. a) porphyrisch und zwar grob-, mittel- oder feinkörnig;
   2. b) gleichkörnig.

c) Tertiärschichten.

Das Carlsbad-Falkenauer Becken zerfällt wieder in zwei Theile. Der westliche Theil — das Falkenauer Becken — weist prä- wie postvulkanische Kohlen und Letten auf; der östlich von Horner Berg liegende Theil — das Carlsbad-Elbogener Becken ist dessen gewöhn-

liche Bezeichnung — ist ausschliesslich von jungtertiären oder postvulkanischen Schichten ausgefüllt.

Die sog. Carlsbader Kaolingegend ist im Wesentlichen das Carlsbad-Elbogener Becken selbst; in dessen Mittelpunkt liegt die vielgenannte Ortschaft Zettlitz. Die Mächtigkeit der Tertiärschichten ist eine sehr wechselnde. In vielen Gegenden erreichen diese eine Tiefe von mehreren zehn Metern und werden von Kaolin und Granit unterteuft, wie die zahlreichen, zur Untersuchung der Kaolin- und Kohlenlager eingelassenen Bohrungen es bestätigt haben. In anderen Stellen sind die Schichten nur 4—20 m mächtig. In solchen Stellen z. B. Zettlitz, Neu-Ottowitz, Schobrowitz, Liditzau, Neu-Rohlau wird intensiver Kaolinbergbau getrieben.

d) Art des Kaolinerde-Vorkommens.

Hierüber wurde bereits unter a) eine kurze Bemerkung gemacht; Kaolinerde kommt hier durchaus nicht als Gang- oder Spaltausfüllungsprodukt vor, wie es bei Nakrit und Pholerit der Fall ist.

Nach oben wird die Kaolinerde von den Tertiärschichten überlagert und ist von diesen scharf zu trennen; nach unten geht sie durch die Uebergangsglieder, d. h. durch die weniger vollkommen zersetzten Halbkaoline allmählich in das Muttergestein, den Granit, über. Die Mächtigkeit der vollkommen umgewandelten Kaolinerde, die auch technisch abgebaut wird, erreicht häufig eine Tiefe von 40—45 m.

e) Entstehung der Kaolinerde.

Darüber sind die verschiedensten Ansichten verbreitet.

a) Ich habe schon darauf hingewiesen, dass Fuchs es für unglaublich hielt, wie man früher die Kaolinisirung für einen einfachen atmosphärilischen Zersetzungsprocess des Feldspaths halten konnte.

In allen Granitgegenden, so auch in der Nähe Carlsbads, findet man überall anstehende Verwitterungsprodukte des Granits. Er zerfällt dabei in Gruss und Sand; der Glimmer wird der chemischen Umwandlung unterworfen, aus dem darin enthaltenen FeO entstehen braune Hydrate von Fe_2O_3. Der Feldspath wird besonders nach seinen Spaltungsflächen zersprengt und die entstandenen Klüfte werden mit jenen braunen Hydroxyden des Eisens ausgefüllt. Die ganze Masse verliert das Aussehen des Granits und nimmt eine schmutzigbraune Farbe an.

Man vergleiche nur solchen Granitgruss mit dem halbkaolinisirten Granit, wovon man so manche in der Nähe von Carlsbad findet,

z. B. Hirschensprung, Drei-Kreuzberg (besonders charakteristisch sind die Steinbrüche ca. 400 m östlich vom Bahnhof Carlsbad). In ihnen sind die Feldspathe z. Th. kaolinisirt, z. Th. frisch erhalten. Einige grosse Krystalle sind randlich in Kaolin umgewandelt und haben im Innern noch den Glanz des frischen Minerals beibehalten, so dass die Erscheinung nicht den Eindruck macht, als wäre die Kaolinisirung ein langsamer Vorgang gewesen; sie ist vielmehr ein gewaltiger, starker, aber nicht langewährender Zersetzungsprocess gewesen. Quarz und Glimmer sind dabei fast unverändert geblieben. Im ganzen weicht das allgemeine Aussehen des Gesteins, den Glanz ausgenommen, nicht von demjenigen des frischen Granits ab. Bei stärker bis vollkommen umgewandelten Produkten tritt wieder die schneeweisse Farbe von Kaolin stark hervor.

Die Kaolinerde weicht im allgemeinen Aussehen, in Gefüge, überhaupt in jeder Hinsicht vom atmosphärilischen Zersetzungsprodukte des Granits ab. Es ist ganz unmöglich, die beiden zu verwechseln oder zu identificiren.

Wie ferner Roth[1]) schon darauf aufmerksam gemacht hat, macht sich bei der Verwitterung des Granits zuerst eine bedeutende Abnahme von Thonerde bemerkbar, während SiO_2, K_2O, Na_2O, kaum weggeführt werden. Bei der Kaolinisirung bleiben Quarz und Glimmer unverändert; nur dem Feldspath werden SiO_2 und Alkalien entzogen. Das Gesammtgestein wird daher SiO_2-ärmer, aber Al_2O_3-reicher. Die beiden Processe, die Verwitterung wie die Kaolinerdebildung, verwandeln Feldspäthe schliesslich in Kaolin. Der Verlauf derselben weicht aber von einander ab.

Eine bemerkenswerthe Thatsache ist es ferner, dass nicht in allen Granitgebieten Kaolinerde gefunden wird. Sollte die gewöhnliche Verwitterung den Granit in Kaolinerde verwandeln, so hätten wir diese in allen Gegenden finden müssen.

β) Hochstetter[2]) fand bei der Ausgrabung beim Marktbrunnen in Carlsbad den Granit auf allen seinen vielen Kluftflächen mit Kaolin überzogen.

Auf Grund dieser Berichte hat man vielfach die Bildung des Kaolins der Einwirkung der Thermalwässer und Säuerlinge zugeschrieben, die in der Nähe von Carlsbald in grosser Zahl aus der Erde emporquellen.

1) G. Roth, Chem. Geologie (1890) III 222.

2) Ferd. v. Hochstetter, Carlsbad, seine geognostischen Verhältnisse und seine Quellen (1856).

Ich habe in Carlsbad mich bemüht, Proben von solchem Kaolin in Augenschein zu nehmen, um zu constatiren, ob er ein primäres Produkt oder eine zusammengeschwemmte Masse sei. Jedoch konnte ich davon kein Exemplar entdecken. Auch Hochstetter gibt keinen genauen Bericht darüber.

An sich scheint mir die Theorie der Einwirkung der Thermalwässer und Säuerlinge unhaltbar zu sein.

Erstens müsste man, wenn diese Hypothese richtig, Gänge von Kaolinerde nachweisen können, von denen aus die kaolinisirenden Agenzien aus der Erde emporgestiegen sind. Solche Gänge sind indessen in der Zettlitzer Gegend nirgends nachgewiesen.

Ferner sind die Granite in der Nähe der Stadt Carlsbad, wo gerade die Thermalwässer emporquellen — z. B. Hirschensprung oder klein Versailles — wenig kaolinisirt; das gleiche gilt für Giesshübel-Puchstein, wo die bekannten Säuerlinge aus der Erde herausquellen. — Die am stärksten koalinisirten Granite findet man von jenen Stellen entfernt in Zettlitz, Schobrowitz oder Schlackenwerth und Chodau.

Die neuere Untersuchung von Rosival,[1]) wonach er die von ihm festgestellte Thermenspalte von Stadt Carlsbald bis Zettlitz hinaus fortgesetzt wissen will, machte wieder die Kaolinisirung durch Thermalwässer mehr oder weniger wahrscheinlich. Jedoch ist die Richtigkeit der Theorie der Fortsetzung der Thermenspalte bis Zettlitz durchaus zu bezweifeln; denn die Art der Schlussfolgerung von Rosival würde auch die Fortsetzung der Spalte nach Hutberg und Sittmesgrün etc. verlangen, wovon wir jedoch nichts constatiren können.

γ) Laube[2]) betrachtet die Kaolinisirung als eine specielle Eigenschaft des Erzgebirgsgranits und nicht des Gebirgsgranits, da er in den Kaolinerden von Zettlitz und Umgebung verwandelten Erzgebirgsgranit festgestellt hatte. In seinem neueren Werke „Exkursionen etc." spricht er noch dieselbe Ansicht aus.

Es ist zwar richtig, dass die Kaolinerde von Zettlitz und Umgebung aus Erzgebirgsgranit hervorgegangen ist, auf welchem die ganze Gegend steht. Nach Laube läuft die Grenzlinie der beiden Granitarten ungefähr durch Schaukau, in Wirklichkeit etwas südlicher. Und in einer Kaolin-

1) Ueber die Thermen von Carlsbad und den Schutz derselben: Schriften d. V. zur Verbreitung der naturw. Kenntnisse in Wien 1894. — Geolog. Reichsanstalt zu Wien 1893.

2) Geologie der Erzgebirge (1876) 29.

grube (Schmidt'scher Schacht) zwischen Zettlitz und Schaukau findet man kaolinisirten Gebirgsgranit.

In Schobrowitz, in Liditzau bei Schlackenwerth, welche Ortschaften über Gebirgsgranit stehen, findet man ebenso oft Kaolinerden und erkennt leicht in ihnen die Struktur des Gebirgsgranits wieder.

Die Kaolinbildung hat daher nichts mit dem Unterschiede der beiden Granitarten zu thun.

δ) Nachdem ich die bisher vertretenen Theorien über Bildung der Carlsbader Kaolinerde citirt habe, erlaube ich mir, die Resultate meiner Beobachtungen hier mitzutheilen.

Die Art des Vorkommens ist schon früher erläutert. Darnach weist der höchste Horizont die stärkste Kaolinisation auf, welche nach unten allmählich abnimmt, bis die Kaolinerde schliesslich in den unzersetzten Granit übergeht. Dieser Umstand deutet darauf hin, dass der Process der Zersetzung durch ein Agenz hervorgerufen worden ist, welches auf die Granitoberfläche sich horizontal ausgebreitet hat.

In solchem Sinne arbeiten zwar die Verwitterungsprozesse der Atmosphärilien; sie vermögen jedoch nicht Granit in Kaolinerde zu verwandeln.

Auffallend ist es, dass das Falkenauer Becken fast die gleichen Eigenschaften aufweist wie das Carlsbad-Elbogener, dass man jedoch die Kaolinerde nur im letzteren und nicht im ersteren findet.

Untersucht man den Gegenstand näher, so ist nur ein Unterschied zwischen den beiden zu merken. Die im Carlsbader Becken verbreiteten, mit den Letten abwechselnden Braunkohlen sind sog. Lignite. Sie sind unvollkommen verkohlt, ihre Schichten sind nicht grossen Verwerfungen unterworfen. Im Falkenauer Becken findet man ebenfalls wenig verworfene Schichten von Lignit-Letten. Unter ihnen liegen die stärker verworfenen Schichten der älteren Braunkohle. Diese ist härter und reiner als Lignit. Man hält die Lignitschichten für postvulkanisch und die Horizonte der älteren Braunkohle für prävulkanisch.[1]) Der Granit vom Falkenauer Becken, der unter den prävulkanischen Schichten liegt, ist nicht kaolinisirt.

Von den postvulkanischen Schichten überlagert sind ebenfalls die Kaolinvorkommnisse westlich von der Kirche von Seifen bei Gottesgab, ferner die von Liditzau bei Schlackenwerth, die von Böhmisch Killmis auf dem Plateau des Karlsbader Gebirges.

Hiernach dürfte es berechtigt sein, für die Kaolinisirung vulkanische Einflüsse anzunehmen.

1) Katzer, Geologie von Böhmen 1388—1394. — Laube, Excursionen 95.

Ich stelle mir den Process der Kaolinbildung wie folgt vor:

Zur Zeit der grossen Basalteruptionen sind die Granitstöcke der Zettlitzer Gegend unter Wasser gestanden, welchem durch die Eruptionen höhere Temperatur verliehen wurde. In Verbindung mit starken chemischen Agenzien, die von den Vulkanen ausgeschleudert ins Wasser gelangten, hat das heisse Wasser die obersten Stufen von Granit in Kaolinerde verwandelt.

Welcher Körper jenes chemische Agenz gewesen ist, kann ich nicht nachweisen. Ein Alkali ist er nicht gewesen; denn die Alkalien zerstören den Kaolin. Plausibler dürfte es sein, eine Säure anzunehmen. Das Vorkommen von Schwefelkies in den Kaolinerden deutet ferner darauf hin, dass das Agenz ein reducirender Körper gewesen sein muss.

§ 2. Chemische Geologie des Kaolins im Allgemeinen.

Als Fundorte für Nakrit, Pholerit und Steinmark sind bisher eine grosse Anzahl bekannt geworden. Wir erwähnen hier einige charakteristische Namen:

1. Schneckenstein im sächsischen Voigtlande.[1])
2. Einigkeitsgrube bei Freiberg in Sachsen.[2])
3. Schneeberg in Sachsen.
4. Passau. } [3])
5. Bodenmais.
6. National-Bell-Mine in Red Mountains Colorado.[4])

Alle diese Namen erinnern uns an das Vorkommen von Erzen, was gewiss eine auffallende Thatsache ist.

Schon Hauy schrieb in seinem Lehrbuch[5]): „Der Steinmarkthon scheint zwar zur zweiten Formation gezählt werden zu müssen, kommt aber häufig auf Klüften und Hohlräumen gewisser Urgebirgsarten vor, worin er sich im Laufe der Zeit abgesetzt hat. Er ist ein Begleiter verschiedener metallischer Substanzen und vornehmlich der Zinnerzkrystalle, die in Sachsen vorkommen."

In der p. 44 citirten Abhandlung beschreibt Clark die Pseudomorphose von Kaolin nach Topas. Brogniart hat die Kaolinvor-

1) Clark, Annalen d. Chemie u. Pharm. 53 (1851) 122.

2) Breithaupt, Berg- und Hüttenmänn. Ztg. 24 (1865) 336.

3) Vergl. auch Brogniart und Malaguti, Archives du museum 1839 [1], 1842 [2].

4) Bull. of the U. S. geolog. Survey 1885 Heft 20 97.

5) Lehrbuch der Mineralogie, übers. von Karsten und Weiss (1810) Bd. 4 672.

kommnisse von der Nähe von Saint-Yrieix-la-Perche als durchaus gangförmige und diejenigen von Louhossa etc. als an Pegmatit gebundene beschrieben.

Man vergleiche auch die Abhandlung von Breithaupt über den Nakrit der Einigkeitsgrube, worin er die Entstehung desselben auf die Lateralsecretion zurückzuführen versucht, und die Daubrée'sche Arbeit, worin Kaolinvorkomnisse aus Zinnerzgängen[1]) besprochen werden.

Die Beobachtungen der berufenen Forscher wie Hauy, Brogniart, Breithaupt und Daubrée, deuten entschieden darauf hin, dass das Vorkommen der Nakritmineralien an Erzgänge gebunden ist, und der Entstehung der Erzgänge schreiben wir allgemein die Mitwirkung der starken chemischen Agenzien zu. Diese Erscheinungen dürften eine Parallele zu meinen in § 1 dargelegten Forschungen bilden.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer Herrn Prof. Dr. P. Groth, auf dessen Anregung die vorliegende Arbeit entstanden ist, sowie Herrn Geheimrath A. v. Baeyer für das meinem Studium entgegengebrachte Interesse meinen herzlichen Dank auszusprechen.

Auch Herr J. Pirchl, Ingenieur an der Carlsbader Kaolin-Industrie-Gesellschaft, und Herr D. Zebisch, Director der Kaolinwerke zu Zettlitz, haben mich tief verpflichtet, indem sie mir in entgegenkommendster Weise den wiederholten Besuch der Kaolingruben gestattet haben. Nur dadurch war mir die Möglichkeit zum geologischen Studium des Zettlitzer Beckens gegeben.

---

1) Compt. R. 68 1135.